Beiträge zur Kenntniss

der

Alpha-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure

und

ihrer Derivate.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

BEI DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG

VORGELEGT VON

G. STRUMPER

AUS

HAMBURG.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0141

Gräbe und Liebermann haben bei Gelegenheit ihrer Arbeiten über Anthracen und seine Derivate zuerst die Anthrachinonmonosulfonsäure dargestellt, die als Muttersubstanz zur Gewinnung des künstlichen Alizarins eine so hohe technische Bedeutung gewonnen hat. —

Sie bildete auch das Ausgangsmaterial für eine Reihe von Untersuchungen, die in den letzten Jahren im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt wurden.

Die Nitrirung dieser Säure wurde zuerst von Claus und Mac Houl unternommen; und zwar wurden dabei zwei Nitroanthrachinonmonosulfonsäuren erhalten, die als α- und β-Säure unterschieden wurden und später von Claus und Albersheim amidirt worden sind.

Auf Veranlasssung des Herrn Professor Claus nahm ich diese Arbeiten wieder auf, um weitere Versuche über eine Reihe interessanter, schon früher angedeuteter Reactionen der Nitroanthrachinonmonosulfonsäure anzustellen.

Das anthrachinonmonosulfonsaure Natrium wurde aus der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen bezogen.

Zur Nitrirung wird es so lange mit concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure erhitzt, bis keine rothgefärbten Dämpfe von Untersalpetersäure mehr entweichen.

Die Zusammensetzung des Nitrirungsgemisches ist mehrfach abgeändert worden: Während man in der ersten Zeit auf 1 Theil anthrachinonmonosulfonsaures Natrium 5 Theile krystallisirter Schwefelsäure und ebensoviel rauchende Salpetersäure einwirken liess,*) wurden zuletzt nur 2 Theile englische Schwefelsäure und 3 Theile rauchende Salpetersäure angewendet**).

Die Beschränkung der Schwefelsäuremenge geschah aus zwei Gründen: einmal nämlich war der grosse Ueberschuss bei der Reinigung der α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure nur hinderlich, dann aber wurde auch zur Abscheidung der leichter löslichen β-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure unnütz viel kohlensaurer Baryt verbraucht.

Uebrigens geht bei Anwendung krystallisirter Schwefelsäure die Reaction schneller vor sich, und man muss daher hier um so mehr aufpassen, dass die Einwirkung nicht zu weit geht. Erhitzt man nämlich zu

*) Mac Houl, Inaug.-Diss. Freiburg 81. pag. 28.
**) Engelsing, Inaug.-Diss. Freiburg 83. pag. 10.

lange, so wirkt die concentrirte Schwefelsäure auf die gebildete Nitroanthrachinonsulfonsäure ein, indem sich unter plötzlicher Rothfärbung ätherartige Derivate bilden, wie solche von Claus und Engelsing näher beschrieben worden sind*).

Die Nitrirung geht im Ganzen leicht von Statten: Die Reaction beginnt bei 91° C., führt man darauf nur soviel Wärme hinzu, dass dieselbe gleichmässig fortschreitet, so steigt die Temperatur nur um wenige Grade. Obgleich die Nitrirung meist auf freiem Feuer ausgeführt wurde, dürfte es doch wohl zweckmässig sein, sie auf dem Wasserbade auszuführen, um Ueberhitzung und damit Ueberschreitung der angeführten Grenze zu vermeiden.

Grössere Schwierigkeiten bietet die Trennung und Reinigung der α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure, die nur mit grossem Zeitaufwand zu bewerkstelligen ist.

Das anthrachinonmonosulfonsaure Natron löst sich anfangs im Nitrirungsgemisch auf, bald beginnt die Ausscheidung von α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure, und lässt man zuletzt erkalten, so erstarrt die ganze Masse zu einem Brei aus feinen, seidig glänzenden Krystallnadeln, der sich äusserst schlecht filtriren und auswaschen lässt.

Der stark sauren Mutterlauge wegen ist ein Papierfilter unzulässig, durch Asbest und Glaswolle aber läuft die Flüssigkeit nur sehr langsam. Auch die Anwendung der Wasserluftpumpe trägt nur wenig zur Beschleunigung bei, da die breiige Masse anfangs sehr leicht mit durch den Platin-conus gerissen wird, nach längerem Saugen sich aber so verfilzt, dass die darüberstehende Flüssigkeit nicht mehr durchgelassen wird.

---

*) vd. Claus, Berliner Berichte XV 1521. Claus, Berliner Berichte XVI 902.

Mit Wasser darf man nicht auswaschen, da hierdurch die ganze Masse nur noch schleimiger und unfiltrirbarer wird; als Waschflüssigkeit ist daher Salpetersäure angewendet worden.

Zur Reinigung wird die α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure in heisser verdünnter Salpetersäure aufgelöst, aus der sich beim Erkalten der grösste Theil wieder ausscheidet. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wird am besten durch Decantiren entfernt, doch nimmt das Absitzenlassen der Säure lange Zeit in Anspruch. Dieses Umkrystallisiren muss mehrfach wiederholt werden. Den Rest der Salpetersäure entfernt man durch Eindampfen auf dem Wasserbade unter öfterem Zusatz von Wasser.

Während die α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure in den meisten Fällen, wie gesagt, in Form von äusserst feinen Nadeln sich ausscheidet, erhält man sie bei langsamen Erkaltenlassen des Säuregemisches von bestimmter Concentration bisweilen in mehr blättrigen Aggregaten und dann bietet das Filtriren und Absaugen weniger Schwierigkeiten; doch ist es mir nur selten gelungen, diese Bedingungen zu treffen.

Es wurden auch mit anderen organischen, wie auch anorganischen Lösungsmitteln Versuche zur Umkrystallisation der Nitrosäure angestellt.

In Alkohol löst sich die Säure gut, doch bietet dieses Mittel, selbst wenn man die Ausscheidung aus demselben durch späteren Zusatz von Aether unterstützt, wenig Vortheile.

In heisser concentrirter Salzsäure löst sie sich ebenfalls sehr leicht, beim Erkalten aber erstarrt die Masse zu einem festen Kuchen, auch wenn man die Salzsäure vor der Ausscheidung noch mit dem vier- bis fünffachen Volum Wasser verdünnt.

Die reinste Substanz, nach dieser Methode dargestellt, erhielt noch 0,5% Asche.

Um diesen Uebelständen abzuhelfen, suchte ich mir die Trennung durch Anwendung schwer löslicher Salze zu erleichtern. Leider ist nur das Natriumsalz der Anthrachinonmonosulfonsäure im Handel zu bekommen. Ich stellte daraus zunächst das Blei- und Barytsalz in grösseren Mengen dar.

Bleisalz.

Um dieses Salz darzustellen, versetzte ich die filtrirte Lösung des Natronsalzes mit essigsaurem Blei, wobei sich sofort ein gelber Niederschlag, der aus kugelförmig vereinigten mikroskopischen Krystallen besteht, ausscheidet. Dieses schwerlösliche Salz wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht und immer die heisse Flüssigkeit mit Hülfe der Wasserluftpumpe abfiltrirt.

Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten ein gelber, schwerer Niederschlag, der ursprünglichen Fällung ganz gleich sehend, aus, der für sich gesammelt wurde. Ich hoffte anfangs durch dieses Auskochen und Ausfallenlassen ein reines Bleisalz zu gewinnen und setzte daher diese Operation längere Zeit fort.

Dabei bemerkte ich jedoch, dass aus den späteren Filtraten immer weniger sich ausschied, und so wurde denn das Auskochen so lange fortgesetzt, bis schliess lich nichts mehr in Lösung ging.

Aus diesen Versuchen erhellt, dass nicht **ein** einheitliches Bleisalz, sondern dass **zwei** Bleisalze entstanden sind, von denen das eine in heissem Wasser löslich, das andere unlöslich ist.

Das aus der Lösung ausgefallene wurde nochmals mit Wasser ausgewaschen, und von der getrockneten Substanz eine Bleibestimmung gemacht.

Während die Formel des neutralen Salzes: $(C_{14} H_7 O_2 SO_3)_2$ Pb, 26,5% Pb verlangt, ergab die Analyse nur 15,92% Blei, eine Zahl, die nahezu der Formel eines saueren Salzes:

$(C_{14} H_7 O_2 SO_3)_2$ Pb + $(C_{14} H_7 O_2 SO_3 H)_2$

entspricht.

Verbrennung 1.

0,2825 gr Subst. gab 0,4422 gr CO_2 = 0,1206 gr C = 42,33% C,
0,0550 gr H_2O = 0,00611 gr H = 2,16% H.

Verbrennung 2.

0,3113 gr Subst. gab 0,4853 gr CO_2 = 0,13235 gr C = 42,5% C,
0,0582 gr H_2O = 0,00646 gr H = 2,2% H.

	Gefunden		Berechnet
C	42,33	42,5%	49,5%
H	2,16	2,2%	2,2%
Pb	15,92%		15,3%

Da mir daran lag, die α-Amidosulfonsäure zu erhalten, und diese aus dem α-Nitrobleisalz durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas erhalten wird, und da es ferner sehr zeitraubend ist, die aus dem Nitrirungsgemisch stammende Schwefelsäure gänzlich von der Nitrosulfonsäure zu trennen, so lag der Gedanke nahe, den Versuch zu machen, das Bleisalz der Nitrosulfonsäure, ohne Anwendung von Schwefelsäure, aus dem Bleisalz der Anthrachinonsulfonsäure direct zu erhalten. Doch ist diese Nitrirung selbst bei Anwendung von grossen Mengen Salpetersäure und mehrfachem Zusatz von neuer Salpetersäure nur unvollkommen, und die Verschiedenheit der Löslichkeit beider Salze nicht gross genug, um die nitrirte Substanz von der unangegriffenen zu trennen.

War somit der Zweck, der mich gerade das Bleisalz wählen liess, nicht erreicht worden, so hatte doch

der Umweg vom Natriumsalz über das Bleisalz wenigstens den Erfolg, dass ich **aschenfreie** Nitrosulfonsäure erhalten konnte, da sich beim Nitriren des unlöslichen Bleisalzes mit dem Schwefelsäuregemisch das Blei als schwefelsaures Blei ausschied und von der mit Wasser verdünnten warmen Lösung der gebildeten Nitrosulfonsäure abfiltrirt werden konnte.

Bariumsalz.

Dasselbe konnte ich aber auch durch das Bariumsalz erreichen, wobei nicht anzunehmen war, dass zwei Salze gebildet würden; daher liess ich denn auch das Bleisalz fallen und stellte fortan die Nitrosulfonsäure aus dem Bariumsalz her. Dieses gewann ich aber auf folgende Weise.

Das Natriumsalz wurde in heissem Wasser gelöst, von Unreinigkeiten abfiltrirt und in einem Rundkolben zum Kochen erhitzt. Zu der kochenden Lösung liess ich dann durch ein Filter nach und nach die genügende Menge einer Chlorbariumlösung fliessen.

Jeder einfallende Tropfen erzeugte in der vorher klaren Flüssigkeit einen schnell zu Boden sinkenden Niederschlag von anthrachinonmonosulfonsaurem Barium, der in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem ziemlich schwer löslich ist. Der Niederschlag wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit noch warm mit Hülfe der Saugpumpe filtrirt. Das gelöste anthrachinonmonosulfonsaure Barium scheidet sich beim Erkalten wieder aus, die grösste Menge bleibt aber ungelöst. Das Auswaschen wurde so lange fortgesetzt, bis das Waschwasser mit Silbernitrat keine Chlorreaction mehr gab, bis man also sicher sein konnte, dass das gebildete Chlornatrium sowie das überschüssige Chlorbarium entfernt sei.

Bei der Darstellung in grösserem Masse verfuhr

ich in folgender Weise: Die filtrirte Lösung des Natronsalzes wurde in eine grosse Abdampfschale gegossen, die genügende Menge Chlorbariumlösung hinzugefügt, und nun bis zum Aufschäumen Wasserdampf eingeleitet.

Dann liess ich den schweren Niederschlag sich ein wenig absetzen und goss die überstehende Flüssigkeit durch ein dichtes Filtrirtuch. Was auf dem Tuche zurückblieb, gab ich in die Schale zurück, übergoss mit Wasser und leitete wieder bis zum Sieden Dampf ein, goss ab und so fort, bis im Filtrat mit Silbersolution keine Trübung mehr entstand.

Die abfiltrirten Flüssigkeitsmengen füllte ich warm in grosse Kolben und liess sie darin einige Stunden bis zum Erkalten auf Kellertemperatur stehen; das gelöste Salz hatte sich dann abgeschieden, man konnte die Flüssigkeit abgiessen und so ohne Verlust arbeiten.

Eine Bariumbestimmung gab folgende Zahlen.

0,3528 gr im Dampftrockenschrank getrockneter Substanz gab 0,1114 gr Ba SO_4 = 0,06549 gr Ba= 18,56% Ba.

Die Formel: $(C_{14}\ H_7\ (O_2)\ SO_3)_2\ Ba + H_2O$ verlangt 18,7% Ba.

Die Nitrirung des Bariumsalzes geschah, wie die des Natriumsalzes, indem auf 1 Theil des Salzes $1 - 1^1/_2$ Theile conc. Schwefelsäure und 3—5 Theile rauchende Salpetersäure gebraucht wurden; zuerst wurden nur 3 Theile der letzteren zur Anwendung gebracht, der Rest wurde erst zugegeben, wenn die Flüssigkeit aufhörte rothe Dämpfe auszustossen. Die Nitrirung von 100—150 gr nahm gewöhnlich 5 bis 6 Stunden in Anspruch. Nach Beendigung der Reaction wurde die erkaltete Masse mit Wasser verdünnt und unter wiederholtem Zusatz von Wasser in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, bis der grösste Theil der überschüssigen Salpetersäure entfernt war; dann nochmals mit heissem

Wasser verdünnt und von dem sich absetzenden schwefelsaurem Barium abfiltrirt, wieder eingedampft, bis sich beim Erkalten der Lösung die seidenglänzenden Nadeln der Nitrosäure ausschieden. Der gelbe Brei wurde in hohe Cylinder gegossen und der Ruhe überlassen, damit möglichst viel von der Flüssigkeit durch Decantiren von der Nitrosäure getrennt werden konnte. Dann erst wurde mit Hülfe eines Platinaconus und einer langsam saugenden Wasserluftpumpe filtrirt, mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, und endlich der auf dem Trichter zurückbleibende Rückstand mit Wasser auf dem Wasserbade wiederholt eingedampft, bis alle Salpetersäure verjagt und die Masse so viel als möglich trocken war.

Es bleibt aber auch so fast immer noch Schwefelsäure darin zurück, die selbst durch fractionirtes Fällen mit einer Lösung eines Blei- oder Bariumsalzes nur unvollkommen entfernt werden kann. Will man die Nitrosäure ganz trocken haben, so bleibt nichts anderes übrig, als sie in dünnen Schichten zwischen Thonplatten zu trocknen.

Oxydationsversuche.

Mit der α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure wurde nun zunächst eine Reihe Oxydationsversuche angestellt, um über die Stellung der Nitrogruppe Aufschluss zu erlangen. Allerdings liefert die α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure beim Schmelzen mit Kali sofort Alizarin*); und aus Alizarin entsteht bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure, woraus folgt, dass zwei Atome Wasserstoff eines Benzolkerns vertreten sind. Hierfür konnte die Oxydation mit Salpetersäure Bestätigung bringen. Hat die Nitrogruppe ein Wasser-

*) Claus, Berl. Berichte XV 1516.

stoffatom desjenigen Benzolkerns ersetzt, an dem sich die Sulfongruppe schon befindet, so ist anzunehmen, dass dieser Benzolkern bei der Oxydation zersprengt wird, dass sich Hydroxylgruppen an den Ketonkohlenstoff anlagern und dass so Orthophtalsäure gebildet wird; liegen die Sulfongruppe und die Nitrogruppe dagegen nicht am gleichen Benzolkern, so muss die Bildung einer Nitrophtalsäure möglich erscheinen.

Zahlreiche Versuche, Salpetersäure im geschlossenen Rohr zur Einwirkung zu bringen, zeigten aber, dass die auch sonst sehr beständige α-Nitroanthrachinonsulfonsäure der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure widersteht.

I.

2 gr α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure wurden mit 10 gr Salpetersäure von 1,19 specifischem Gewicht 9 Stunden lang auf 150° C. bis 190° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren war darin kein Druck vorhanden: Die Nitrosäure war aus der Salpetersäure nadelförmig auskrystallisirt.

II.

2 gr α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure wurden mit 15 gr Salpetersäure von 1,19 spec. Gewicht eingeschmolzen, 9 Stunden auf 150° bis 190° erhitzt. Das Resultat war wie bei I negativ.

III.

Es wurde ein Rohr mit 2 gr α-Nitroanthrachinonsulfonsäure und 15 gr Salpetersäure von 1,19 spec. Gewicht bis auf 245° C. erhitzt. Auch hier zeigte sich beim Oeffnen fast kein Druck in der Röhre, die Substanz war unverändert in gelben Nadeln auskrystallisirt.

IV.

Das Rohr vom vorigen Versuch wurde wieder zu-

geschmolzen und nochmals in den Schiessofen gelegt. Die Temperatur wurde in den ersten $2^1/_2$ Stunden bis auf 230° C., in den nächsten 6 Stunden ganz allmählig von 230° C. bis auf 270° C. gesteigert, ohne eine bemerkbare Veränderung zu erzielen; beim weiteren Erhitzen platzte das Rohr bei 285° C.

V.

7 Stunden lang erhitzte ich mehrere Röhren, die mit je 2 gr α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure und 20 cc Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,16 beschickt waren, auf 200—220°C. Auch hier zeigte sich beim Oeffnen der Röhren kein Druck: Die Nitrosulfonsäure war, wie bei den früheren Versuchen auskrystallisirt.

VI.

Da die Aenderung des Verhältnisses von Substanz und Salpetersäure von einer Concentration, die sich sonst zu Oxydationszwecken am geeignetsten erwiesen hat, sowie die Steigerung der Temperatur erfolglos blieb, stellte ich noch einige Versuche mit concentrirterer Säure an.

Zu diesem Zweck wurden einmal Röhren mit 2 gr α-Nitroanthrachinonsulfonsäure und 20 cc Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 — dann auch solche mit 3 gr Substanz auf 20 cc Salpetersäure von der angegebenen Concentration im Schiessofen erhitzt, und zwar in den ersten zwei Stunden auf 130° C., in den folgenden sechs Stunden auf 160° C. Aber auch hier zeigte sich nach dem Erkalten kein Druck in den Röhren: Die Nitrosulfonsäure war in Nadeln unverändert wieder auskrystallisirt.

So erfolglos die Oxydationsversuche der α-Nitroanthrachinonmonosulphonsäure mit Salpetersäure blieben, so unerwartet war das Resultat, als Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel angewendet wurde.

Nach einigen vorläufigen Versuchen mit kleineren Mengen, wobei sich aus der Abscheidung von Braunstein ergab, dass eine Oxydation stattfindet, löste ich in einer geräumigen Porcellanschale 30 gr α-Nitroanthrachinomonosulfonsäure in etwa 3 bis 4 Liter Wasser auf und fügte zu der auf 80° C. bis 90° C. erwärmten Flüssigkeit, unter häufigem Umrühren, nach und nach eine Lösung von übermangansaurem Kali, immer abwartend, bis die zugegebene Menge verbraucht, das heisst bis die blaurothe Farbe verschwunden war. Die Lösung färbt sich allerdings nach einiger Zeit selbst roth, und es ist in der durch ausgeschiedenen Braunstein getrübten Flüssigkeit die Farbenänderung nicht gut zu beobachten; allein man kann sich leicht so helfen, dass man eine kleine Probe heraus nimmt, filtrirt und dann mit etwas Alkohol zum Kochen erhitzt, scheidet sich dabei kein Braunstein mehr aus, so ist das Chamäleon verbraucht. Während dieser langsamen Oxydation, die 50—60 Stunden dauerte, wobei 80 gr übermangansaures Kali verbraucht wurden, sah ich beim zeitweiligen Unterbrechen des Umrührens Gasblasen entweichen, die sich, als ich einen Theil der Lösung in einem geschlossenen Gefäss, mit vorgelegtem Barytwasser, erwärmte, als Kohlensäure zu erkennen gaben.

Hätte sich Phtalsäure gebildet, so hätten etwa 50 gr übermangansaures Kali zur Oxydation genügen müssen, da aber diese Menge weit überschritten ist, so muss die Oxydation zum Theil wenigstens schon weiter gegangen sein.

Ich filtrirte einen Theil der Lösung vom Braunstein ab, und dampfte sie nach der Neutralisation bis zur Krystallisation ein; es schied sich ein röthlich gefärbtes Kaliumsalz aus, das abgepresst und umkrystallisirt wurde: Es zeigte alle Eigenschaften des Kaliumsalzes der α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure.

Eine Kaliumbestimmung gab folgende Zahlen:

0,3808 gr der getrockneten Substanz gaben 0,0954 gr K_2SO_4, entsprechend 0,0427 gr K = 11,1% K.

Die Formel: $C_{14}H_6O_2NO_2SO_3K$ erfordert 10,8% K.

Da das erhaltene Kaliumsalz das Salz der Nitroanthrachinonmonosulfonsäure war, so musste dieses, wenn der andere Theil desselben bis zur Kohlensäure oxydirt war, auch bei weiterer Einwirkung von übermangansaurem Kalium vollständig zerstört werden: Der Versuch wurde gleich quantitativ angestellt.

Es wurde eine gewogene Menge des getrockneten Kaliumsalzes in einen Glaskolben gebracht, der wie eine Spritzflasche verschlossen war. Das absteigende Rohr wurde durch einen Scheidetrichter, das bei der Spritzflasche zur Spitze ausgezogene durch ein einfaches kleines Knierohr ersetzt. Der Tubulus des Scheidetrichters konnte mit einer Waschvorrichtung verbunden werden, durch welche nur trockene, kohlensäurefreie Luft in den Kolben gelangen konnte. An das Knierohr schlossen sich Vorlagen an, die den entweichenden Wasser-

dampf zurückhalten mussten, hieran konnte ein Geissler-scher Kugelapparat eingeschaltet werden, der wiederum durch vorgelegte Absorptionsröhren für Wasser und Kohlensäure von dem darauf folgenden Aspirator getrennt war. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass die Verbindungen des Apparates luftdicht schlossen, liess ich den Aspirator eine Zeitlang saugen, damit der ganze Apparat mit trockener, reiner Luft erfüllt wurde, und schaltete dann den, wie zur Elementaranalyse gefüllten und gewogenen Geissler'schen Apparat ein.

Hierauf wurde der Hahn des Scheidetrichters zugedreht, der Scheidetrichter mit Permanganat-Lösung gefüllt; nachdem nun die frühere Verbindung wieder hergestellt war, liess ich die Permanganat-Lösung zur Substanz in den Kolben fliessen. Dieser stand auf einem leeren Wasserbade, durch welches ein Dampfstrom geleitet werden konnte.

Nun wurde der Aspirator in langsame Thätigkeit gesetzt, der Boden des Kolbens durch Wasserdampf erwärmt, und so eine Menge übermangansauren Kali's einen Tag lang zur Einwirkung gebracht.

Beim Wägen des Geisslerschen Apparates ergab sich folgendes Resultat:

> Aus 0,1724 gr α-nitroanthrachinonmonosulfonsaurem Kali wurden 0,2808 gr Kohlensäure erhalten, eine Menge die 44,4% C entspricht, während theoretisch 45,2% verlangt werden.

Während also die α-nitroanthrachinonmonosulfonsäure durch Salpetersäure nicht oxydirt wird, ist die Oxydation mit übermangansaurem Kali eine **vollständige.**

Es entwickelt sich Kohlensäure und in dem Rückstand findet sich, bei genügender Dauer der Einwirkung und genügendem Zusatz von übermangansaurem Kali, kein intermediäres Oxydationsproduct, sondern **nur** schwefelsaures und salpetersaures Kali.

Schon Albersheim*) hat durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die α-nitroanthrachinonmonosulfonsäure, sowie durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff die α-Amidoanthrachinonsulfonsäure dargestellt.

Ich schlug zunächst den letzteren Weg ein, der mir der einfachere zu sein schien: Ich suspendirte das Bleisalz der Nitroanthrachinonsulfonsäure in Wasser und leitete einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff in die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit ein; dabei nimmt diese sofort eine kirschrothe Farbe an, während sich schwarzes Schwefelblei ausscheidet. Nachdem genügend eingeleitet, und dann der überschüssige Schwefelwasserstoff durch weiteres Kochen entfernt ist, wird abfiltrirt, der schwarze Rückstand mit Wasser ausgekocht und die rothe Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft.

Die Ausbeute ist ziemlich gering, was wohl darin seinen Grund hat, dass die Bleisalzpartikel bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff zunächst nur oberflächlich angegriffen werden, und sich dabei mit einer Schicht Schwefelblei überziehen, welche Hülle die weitere Einwirkung erschwert oder gar verhindert.

Zerreibt man während des Einleitens von Schwefelwasserstoff den ausgeschiedenen Schlamm fortwährend mit einem Mörserpistill, so ist die Ausbeute in der That besser.

*) Albersheim Inaug.-Diss. pag. 19.

Ausserdem kam noch ein Umstand hinzu, der mir diese Methode verleidete: der Umstand nämlich, dass beim Eindampfen der rothen Lösung diese unter Umständen leicht eine Veränderung erleidet, indem sie sich in einzelnen Fällen erst violett, dann blau färbte.

Um diesen Farbenumschlag zu erklären, stellte ich mehrere Versuche an. Die zunächst liegende Vermuthung, es könne eine einfache Oxydation durch den Sauerstoff der Luft erfolgt sein, bestätigte sich nicht; denn als ich eine Lösung der Amidosulfonsäure längere Zeit in einem Kolben zum Sieden erhitzte, während gleichzeitig ein lebhafter Luftstrom durch die Flüssigkeit gesaugt wurde, schlug die Farbe **nicht** in blau um; die Substanz blieb vielmehr unverändert.

Eine zweite Möglichkeit war die, dass Schwefelsäure von der Nitrirung her mit durch den Process geschleppt war, und nun beim Eindunsten der Lösung in der Weise einwirkte, wie sie Engelsing*) in seiner Dissertation beschrieben hat.

Auch diese Erklärung schien nicht die richtige zu sein; denn als ich Amidoanthrachinonsulfonsäure mit Schwefelsäure erhitzte trat der oben geschilderte Farbenumschlag nicht ein.

Dennoch bin ich der Ansicht, dass durch die zweite Annahme die Erscheinung richtig erklärt ist, zugleich aber auch der Umstand, dass sie in einzelnen Fällen eintrat, in andern aber nicht.

Es ist bei der Besprechung der früheren Nitrirungsmethode hervorgehoben, wie gross die Schwierigkeit ist, die Schwefelsäure ganz zu entfernen; bleibt aber davon in der Nitrosulfonsäure zurück, so wird sie bei der Fällung des Bleisalzes als schwefelsaures Blei gefällt, das bei der bekannten Schwerlöslichkeit des

*) Engelsing, Inaug.-Diss. Freib. 83.

Bleisalzes der α-Nitrosulfonsäure von diesem nicht zu trennen ist. Wirkt nun Schwefelwasserstoff ein, so wird nicht nur das Nitrobleisalz reducirt, sondern auch gleichzeitig das schwefelsaure Blei zersetzt, Schwefelblei scheidet sich aus, und Schwefelsäure wird zurückgebildet. Diese kann dann beim Eindampfen zur Wirkung kommen. Der Umschlag von roth in violett fand nämlich immer erst dann statt, wenn die Flüssigkeit fast zur Trockne verdunstet war, die Schwefelsäure also die zur Reaction nöthige Concentration erlangt hatte.

Die blaue Verbindung löst sich wie die Aetheroxyamidoanthrachinonsulfonsäure von Claus*) und Engelsing**) in Wasser leicht auf, und konnte also von der gleichfalls leicht löslichen Amidoanthrachinonsulfonsäure nicht getrennt werden; sie bildet aber im Gegensatz zur letzteren mit Chlorbarium***) einen indigoblauen, voluminösen Niederschlag, den man lange mit Wasser auswaschen kann, während die durch das Filter gesaugte Flüssigkeit roth gefärbt war.

Wurde das blaue Barytsalz getrocknet, so setzte es sich sehr fest an, so dass es oft durch mechanisches Abkratzen mit dem Spatel nicht vollständig von den Gefässwänden zu entfernen war. Um derartige Gefässe zu reinigen, übergoss ich die blaue Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Wasser, das sich natürlich sehr stark erwärmte. Hierbei machte ich regelmässig die Beobachtung, dass die blaue Farbe zunächst für einen Moment in roth, darauf in dunkelgrün überging, schliesslich schmutzig braun wurde, während sich schwefelsaures Baryum ausschied. Schon im Augenblick des Rothwerdens war die Substanz leicht

*) Berl. Berichte XVI pag. 903.

**) Engelsing, Dissertation pag. 18.

***) Auch beim Kochen mit überschüssigen Alkalien.

fortzuwaschen: Auch die Aetheroxyamidoanthrachinonsulfonsäure löst sich in Schwefelsäure mit dunkel grüner Farbe.*)

Der Schwefelwasserstoff wirkt bei der Reduction des nitroanthrachinonmonosulfonsauren Bleisalzes einmal, indem er dem Salz das Blei entzieht, dann aber, indem er die Nitrogruppe in die Amidogruppe überführt; es kann aber bei ungenügender Einwirkung von Schwefelwasserstoff das Blei herausgenommen sein und die Umsetzung der Nitrogruppe in die Amidogruppe durch die früher schon angeführte störende Einhüllung durch Schwefelblei verhindert sein, wird ja sogar Nitrobleisalz der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes, wie vorhin gezeigt wurde, auf diese Art entzogen. Die Nitroanthrachinonsulfonsäure geht dann beim Auskochen des Schwefelbleis mit in die rothe Lösung und es sind so beim Eindampfen die Bedingungen zum Eintritt der Engelsing'schen Reaction gegeben, während sie nicht gegeben waren, als ich in den oben angeführten Controllversuchen Amidoanthrachinonsulfonsäure mit Schwefelsäure erhitzte, in denen auch keine Blaufärbung eintrat.

Uebrigens sind die Mengen des so erhaltenen blauen Körpers, wie ja auch in der Natur der Sache liegt, da er nur aus unerwünschter Beimischung von ein wenig Schwefelsäure entsteht, äusserst gering; immerhin waren sie als kaum zu entfernende Verunreinigung der Amidosäure hinderlich genug. Ich sah mich daher veranlasst, für meine weiteren Versuche die Amidosulfonsäure, beziehungsweise deren Natriumsalz aus der Nitrosäure mittelst Natriumamalgam darzustellen.

*) Engelsing. Inaug.-Diss. pag. 18.

Die α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure wird hierzu in Wasser gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge Natriumamalgam in kleinen Portionen in die schwach erwärmte Flüssigkeit eingetragen und damit umgeschüttelt, bis das Amalgam verbraucht ist. Die rothe Flüssigkeit wird durch die entstandene Natronlauge stark alkalisch, man neutralisirt sie, nachdem man sie vom ausgeschiedenen Quecksilber getrennt, durch Essigsäure, und erhält so ein Gemisch von essigsaurem Natron mit dem Natriumsalz der Amidoanthrachinonsulfonsäure, das durch Alkohol zu trennen ist. Essigsaures Natron löst sich in Alkohol, während das Amidosalz ziemlich schwer darin löslich ist.

Ich ziehe es vor, nicht absoluten Alkohol zu diesem Ausziehen anzuwenden, sondern etwa 96procentigen, wenn auch dadurch etwas mehr von dem Amidonatriumsalz verloren geht. Kocht man nämlich mit absolutem Alkohol und giesst die heisse Flüssigkeit auf ein Filter, so kühlt sich dieselbe durch Verdunsten von Alkohol sehr schnell ab. Der kältere Alkohol kann nicht so viel essigsaures Natron gelöst halten, letzteres krystallisirt daher zum Theil aus, namentlich in den Poren des durchtränkten Filtrirpapiers. Bis nun das Gemisch mit neuem Alkohol ausgekocht ist, sind die Poren des Papiers durch Krystalle verstopft und dieses dadurch steif und undurchlässig geworden, selbst bei Anwendung eines geheitzten Trichters. Giesst man dann von neuem heisse Lösung auf, so muss erst diese Kruste wieder aufgelöst werden, wodurch in erhöhtem Maasse Zeit zur Abkühlung und Ausscheidung gegeben ist.

Nach mehrmaligem Auskochen wird mit Alkohol ausgewaschen.

Die freie Amidosäure erhält man daraus durch Behandlung mit Salzsäure.[1])

[1]) Eine neue Darstellung soll im Anhang beschrieben werden.

Oxysäure.[1])

Die Oxyanthrachinonsulfonsäure wurde aus der α-Amidoanthrachinonmonosulfonsäure, theils durch Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf das Natronsalz, theils durch Umsetzung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung, besonders aber nach ersterer Methode erhalten.

Das Natriumsalz der Amidoanthrachinonsulfonsäure wurde in Wasser gelöst, in diese Lösung salpetrige Säure eingeleitet, die auf die gewöhnliche Weise durch gelindes Erwärmen von Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,35 bereitet wurde.

Die dunkelrothe Farbe der Amidoverbindung geht sehr bald in eine braune über, während Stickstoff entweicht. Man gelangt so über das Diazoderivat, das durch Wasser zersetzt wird, zum Natriumsalz der Oxyanthrachinonsulfonsäure: Damit kein intermediäres Product in der Lösung (theilweise) zurückbleibt, verdampft man die klare, braune Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne.

Der Rückstand bildet zerrieben ein gelblich braunes Pulver, das sich schon in kaltem Wasser ausserordentlich leicht löst, er enthält neben dem Natriumsalz der Oxyanthrachinonsulfonsäure salpetersaures Natrium, das durch

[1]) Während ich noch mit später angeführten Versuchen über die Einwirkung von Ammoniak auf die α-Nitroanthrachinonsulfonsäure beschäftigt war, erschien in den Berl. Ber. XVII (1884) pag. 899 flgd. eine Arbeit von J. Lifschütz in Berlin, der, wenn auch auf anderem Wege, gleichzeitig mit mir zu der nämlichen Oxyanthrachinonmonosulfonsäure gelangte, indem er das von ihm beschriebene Erythrooxyanthrachinonsulfonsäureanhydrid:

$$C_6\ H_4\ (CO_2)\ C_6\ H_2 \begin{cases} O \\ SO_2 \end{cases}$$

mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150°—160° C. erhitzte.

Dieselbe Arbeit ist auch soeben bei Gustav Schade in Berlin als Dissertation erschienen.

mehrfache fractionirte Fällung der wässrigen Lösung mit absolutem Alkohol entfernt werden kann. Sowohl Kaliumnitrat als Kaliumnitrit sind in Alkohol unlöslich, allerdings wird auch das Natriumsalz der Oxysäure durch Alkohol aus wässriger Lösung gefällt, doch wird, wenn man zuerst nicht zu viel Alkohol zusetzt, hauptsächlich anorganisches Salz ausgeschieden, das bei ruhigem Stehen in langen hexagonalen Krystallen auskrystallisirt. Zuerst erfolgt diese Ausscheidung ziemlich schnell, später, wenn nur noch wenig anorganisches Salz in der Lösung vorhanden ist, muss man dieselbe verdünnen, damit das Oxynatriumsalz nicht mit ausgeschieden wird, und man stellt dann zweckmässig die mit Alkohol versetzte Lösung längere Zeit in den Eisschrank. Man dampft nun die abfiltrirte Lösung ein, löst in wenig Wasser auf und fällt das Oxynatriumsalz in mehreren Fractionen. Die ersten enthalten den Rest des Salpeters.

Um aus dem Natriumsalz die freie Säure zu erhalten, löst man dasselbe in warmer Salzsäure auf und lässt erkalten. Hierbei krystallisirt Kochsalz in Würfeln aus; man giesst die braune Flüssigkeit ab, dampft auf dem Wasserbade etwas ein und lässt abermals erkalten, worauf eine zweite Ausscheidung erfolgt. Nachdem die Säure so durch mehrfache Behandlung gereinigt ist, lässt man die Säure auskrystallisiren, trocknet sie auf Thonplatten ab und entfernt den Rest der anhaftenden Salzsäure, indem man sie längere Zeit über Aetzkali im Vacuum stehen lässt.

Analyse.

0,3085 gr Substanz ergaben bei der Verbrennung mit chromsauren Blei im beiderseits offenen Rohre, und im Sauerstoffstrome:

0,0680 gr H_2O entsprechend 0,0076 gr H = 2,46% H
0,6222 gr CO_2 entsprechend 0,1696 gr C = 54,98% C

Die Formel: $C_{14}\ H_6\ O_2 \begin{matrix} OH \\ SO_3H \end{matrix}$

verlangt:

55,23% C.
2,63% H.

Diese Säure ist nicht mit den von Hugo v. Perger*) erhaltenen Oxyanthrachinonsulfonsäuren identisch, wohl aber mit der von J. Lifschütz erhaltenen Erythro-oxyanthrachinonsulfonsäure.**)

---

*) Journ. f. pr. Chem. N. F. Bd. 18 pag. 180 flgd.
**) vd. Anm. pag. 22.

H. v. Perger*) fand, als er Anthrachinonsulfonsäure mit 25procentigem Ammoniak in Röhren einschmolz und die letzteren fünf Stunden lang auf 190° C. im Schiessofen erhitzte, dass die Sulfongruppe unter diesen Umständen durch die einwerthige Amidogruppe substituirt wird. Er erhielt neben schwefligsaurem Ammon Monoamidoanthrachinon, das sich in rothen, in Wasser unlöslichen Flocken ausschied.

Das Monoamidoanthrachinon lässt sich sehr gut reinigen, da es sich in heisser concentrirter Salzsäure auflöst und wieder ausfällt, wenn man die durch Asbest filtrirte Lösung in reines Wasser fliessen lässt. Durch mehrmaliges Auflösen in Salzsäure und Ausfällen durch Wasser erhält man es in ziegelrothen Flocken. Ich habe diesen Versuch mehrfach wiederholt und die Angaben v. Perger's immer genau bestätigt gefunden.

In der Hoffnung, es würde eine ähnliche Umsetzung vor sich gehen, wobei ich möglicherweise zu bekannten Nitroamido- oder Diamidoanthrachinonen gelangen könnte, unterwarf ich die α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure, und die α-Amidoanthrachinonmonosulfonsäure der Einwirkung von Ammoniak, aber ohne zu dem gewünschten Resultate zu kommen. So vielfältig ich auch die Verhältnisse zwischen Säure und Ammoniak, sowie die Temperatur und die Dauer des Erhitzens variirte, so wurde **doch niemals die Sulfongruppe herausgenommen.**

*) Berichte der deutschen chem. Ges. Bd. XII, pag. 1596.

Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Zahl der Röhren	Nitroanthrachinonsulfonsäure	Ammoniak	Zeit	Temperatur
1	2 gr	20 gr 25%	4 Std.	200°—220° C.
6	à 2 gr	15—20 gr 25%	4 „	160°—170°
2	2 gr	30 cc 25%	7 „	150°—190°
2	2 gr	40 cc 25%	7 „	„ „
{	dieselben	nochmals	6 „	190°
{			2 „	210°
4	à 0,5 gr	40 cc conc	7 „	190°—210° max. 220°
6	à 0,5 gr	„	9 „	bis 210°
6	à 0,5 gr	„	9 „	220°—250°
	Amidosäure			
3	à 2 gr	20 cc 25%	4 „	200°—220°
	2 gr	25 cc „	5 „	bis 250°
2	à 2 gr	25 cc „	1 „	„ 280°
	2 gr	25 cc 25%	4 „	— 320°

Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich fast kein Druck.

Immer erhielt ich eine dunkel-kirschrothe Flüssigkeit, aus der sich nichts in Wasser Unlösliches ausschied, vielmehr war die nach dem Verdunsten des Ammoniaks zurückbleibende rothe Substanz in Wasser leicht löslich. Sie löst sich auch in verdünntem Alkohol, ist dagegen in Aether und Chloroform unlöslich, und sublimirt nicht: Salzsäure bewirkt keine Fällung und verändert die Farbe nicht.

Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung giebt mit Chlorbarium versetzt keinen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum, auch konnte schweflige Säure **nicht** nachgewiesen werden.

Dagegen giebt die feste Substanz, nachdem sie mit reinem Kalk geglüht, Schwefelsäurereaction, woraus geschlossen werden darf, dass die Sulfongruppe nicht wie bei der Perger'schen Reaction herausgenommen wurde.

Salpetrige Säure konnte mit Jodkaliumstärke nicht nachgewiesen werden, auch war keine Salpetersäure vorhanden.

Uebergiesst man auf einem Uhrglas die zur Trockene eingedampfte Substanz mit Alkali, so entwickelt sie Ammoniak, sie stellt also ein Ammoniaksalz einer Sulfonsäure dar.

Durch Chlorbarium und basisch essigsaures Blei entstehen schwerlösliche rothe Niederschläge, deren Analysen aber nicht auf eine einheitliche Verbindung schliessen lassen.

Da diese Analysen in den verschiedenen Fällen sehr abweichende Resultate erhalten liessen, so unterlasse ich es, dieselben an dieser Stelle im einzelnen anzuführen, indem ich mir die weitere Verfolgung dieser Ammoniakreacktion für später vorbehalte.

Anhang.

Die Reduction der Nitrogruppe in der α-Nitroanthrachinonsulfonsäure zur Amidogruppe erfolgt durch nascirenden Wasserstoff: Nach den beschriebenen Methoden wird aber die entstandene Amidosäure immer mit gleichzeitig gebildeten anorganischen Verbindungen vermischt, die häufig schlecht davon zu trennen sind, wie dies ja auch bei der α-Amidoanthrachinonmonosulfonsäure der Fall ist.

Nun ist eine bekannte Thatsache, dass beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird. Dies führte mich dazu, die α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure der Elektrolyse zu unterwerfen und zwar ordnete ich, um den an der Anode auftretenden Sauerstoff zu beseitigen, den Versuch folgendermassen an: Es wurde in das Gefäss, welches die wässerige Lösung der α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure enthielt, eine mit angesäuertem Wasser gefüllte poröse Thonzelle gestellt, in erstere Lösung tauchte die negative Platinelektrode, die positive befand sich in der Thonzelle. So wie nun der Strom der Batterie*) geschlossen wurde, färbte sich die gelbe Lösung zunächst in der Nähe des negativen Pols roth; der Strom-

*) Die Batterie bestand aus sechs Bunsen'schen Elementen übrigens genügte bei einem anderen Versuche schon eine Tauchbatterie von zwei Cromsäure-Elementen.

kreis blieb so lange geschlossen, bis die ganze Flüssigkeit die tiefdunkelrothe, charakteristische Farbe der α-Amidoanthrachinonsulfonsäure angenommen hatte.

Wurden bei einem sonst gleich angeordneten Versuche die Pole vertauscht, so dass die Anode in die Lösung der α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure tauchte, so war keine Veränderung der Säure wahrzunehmen; die durch Wasserzersetzung an den beiden Polen auftretenden Gase entwichen einfach durch die bezüglichen Flüssigkeiten.

Es ist dies ein weiterer Beleg für die früher angeführte Widerstandsfähigkeit der α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure gegen Oxydationsmittel. Ebenso wollte es wenigstens nach vorläufigen Versuchen nicht gelingen, die anfangs gebildete α-Amidoanthrachinonmonosulfonsäure durch Stromwendung wieder zu oxydiren.

Ich hege die Absicht verschiedene chemische Verbindungen in ähnlicher Weise der Elektrolyse zu unterwerfen, insbesondere aber diesbezügliche Versuche mit anderen Nitrokörpern anzustellen, und hoffe, bald an anderer Stelle Ergebnisse dieser Untersuchungen mittheilen zu können.

Am Schlusse dieser Arbeit, welche im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg ausgeführt wurde, sei es mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. AD. CLAUS und Herrn Prof. Dr. C. WILLGERODT meinen Dank auszusprechen, für die Liebenswürdigkeit mit welcher sie mir jederzeit ihren Rath, sowie die Hilfsmittel des Instituts zur Verfügung gestellt haben.